



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 301/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48882 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP99/01955</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 mars 1999 (20.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9800231 24 mars 1998 (24.03.98) BE</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CATINAT, Jean-Pierre [BE/BE]; Rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE). STREBELLE, Michel [BE/BE]; Rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE).</p> <p>(74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for making an oxirane by reacting an olefin with a peroxidized compound in the presence of a catalyst based on zeolite and in the presence of a solvent, wherein the reaction medium pH comprising the olefin, the peroxidized compound, the catalyst, the formed oxirane and the solvent ranges from 4.8 to 6.5.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de zéolite. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 230 949.

~~Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire, dans certaines conditions,~~
à des sélectivités et/ou des taux de conversion de peroxyde d'hydrogène trop faibles.

L'invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé de fabrication d'un oxiranne qui présente une sélectivité élevée et/ou un taux de conversion élevé.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans le pH. En effet, il a été constaté que l'acidité du catalyseur joue un rôle important dans l'obtention d'un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. En général, une acidité trop élevée conduit à de mauvais résultats. L'acidité du catalyseur est cependant difficile à contrôler au niveau du catalyseur même car des produits qui affectent l'acidité, à savoir des sous-produits formés lors de l'époxydation et des acides entraînés par le recyclage du catalyseur et du solvant et par l'oléfine non convertie, sont facilement adsorbés sur la surface du catalyseur. En outre, ces produits ne sont pas faciles à éliminer lors de la régénération du catalyseur. Il a maintenant été trouvé que le problème d'acidité du catalyseur peut être résolu en maintenant le pH du milieu réactionnel d'époxydation à une valeur d'au moins 4,8, de préférence d'au moins 5. Le pH ne devrait pas dépasser la valeur de 6,5, de préférence 6. Ceci permet en effet

d'obtenir un bon compromis entre la sélectivité et le taux de conversion du composé peroxydé. De bons résultats sont obtenus lorsque le pH du milieu réactionnel est maintenu de 4,8 à 6,5, de préférence de 5 à 6.

5 Dans le procédé selon l'invention le pH du milieu réactionnel peut être contrôlé par addition d'une base. Cette base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes. On peut citer à titre d'exemples de bases fortes NaOH, KOH ou des hydroxydes d'ammonium quaternaires de formule générale $NR_4^+OH^-$ (R=alkyle). Il peut également s'agir de bases faibles. Les bases faibles peuvent être inorganiques. On peut citer à titre
10 d'exemples de bases faibles inorganiques NH_4OH , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , $KHCO_3$, $LiHCO_3$, K_2HPO_4 . Les bases faibles peuvent aussi être organiques. Des bases faibles organiques qui peuvent convenir sont les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques contenant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Les bases faibles donnent
15 de bons résultats. Les bases faibles organiques sont préférées. L'acétate de sodium convient particulièrement bien.

Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés
20 peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, le composé peroxydé est généralement mis en oeuvre en une quantité d'au moins 1 mol par kg de milieu réactionnel, en
25 particulier d'au moins 1,5 mol par kg de milieu réactionnel. La quantité de composé peroxydé est généralement inférieure à 10 mol par kg de milieu réactionnel; elle est habituellement inférieure ou égale à 5 mol par kg de milieu réactionnel, en particulier inférieure ou égale à 3 mol par kg de milieu réactionnel.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution
30 aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

Dans le procédé selon l'invention l'oléfine réagit avec le composé peroxydé
35 en présence du catalyseur et du solvant à une température qui est généralement d'au moins 0 °C, en particulier d'au moins 20 °C. La température est

généralement inférieure à 150 °C; elle est habituellement inférieure ou égale à 70 °C, en particulier inférieure ou égale à 40 °C.

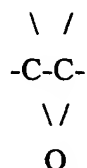
Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention contiennent une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ 950-960 cm⁻¹ sont préférées.

Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est le 1,2-époxypropane.

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent de 3 à 10 atomes de carbone. Le propylène est préféré.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement une miscibilité importante avec l'eau. Des solvants qui donnent de bons résultats sont les dérivés organiques aliphatiques contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

On peut citer à titre d'exemple le méthanol.

Le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de composé peroxydé est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier

supérieur ou égal à 1,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 20, en particulier inférieur ou égal à 10.

Lors d'essais en continu, le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité de solvant est généralement supérieur ou égal à 0,1, de
5 préférence supérieur ou égal à 0,5. Ce rapport molaire est le plus souvent inférieur ou égal à 50, de préférence inférieur ou égal à 10.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu. En variante, il peut être réalisé en discontinu.

Exemples

10 De l'oxyde de propylène a été fabriqué par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur TS-1 et en présence de méthanol. Dans l'exemple 1 donné à titre de comparaison, le pH du milieu réactionnel est maintenu à une valeur inférieure à 4,8. Dans les exemples 2 à 4
15 conformes à l'invention, le pH du milieu réactionnel est maintenu à un pH de 4,8 à 6,5 par addition d'acétate de sodium.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les essais ont été réalisés en batch à une température de 35 °C, avec un débit en propylène de 10 mol/h pour 0,6 mol de peroxyde d'hydrogène ajouté sous forme d'une solution
20 aqueuse contenant 35 % en poids de peroxyde d'hydrogène. La quantité de méthanol mise en oeuvre était de 14,4 mol/mol H₂O₂ (360 ml). Le catalyseur a été mis en oeuvre en une quantité de 6,8 g.

Dans les exemples qui suivent la vitesse de conversion du peroxyde d'hydrogène est exprimée par la constante k de vitesse d'ordre 1 répondant à la relation : vitesse = k x (concentration en H₂O₂). La sélectivité est donnée par le
25 rapport entre la quantité d'oxiranne obtenue divisée par la somme de tous les produits formés.

Tableau 1

Exemple	pH	sélectivité	k (min ⁻¹)
1	4,0	84,0	59
2	5,5	90,7	26
3	6,0	97,4	15
4	6,3	98,1	1,6

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un solvant, dans lequel le pH du milieu réactionnel comprenant
- 5 l'oléfine, le composé peroxydé, le catalyseur, l'oxiranne formé et le solvant est de 4,8 à 6,5.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le pH du milieu réactionnel est de 5 à 6.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé peroxydé
- 10 est mis en oeuvre en une quantité de 1 à 10 mol, de préférence de 1,5 à 5 mol, par kg de milieu réactionnel.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé peroxydé est mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse contenant de 10 à 70 % de composé peroxydé, de préférence de 20 à 50 %.
- 15 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction est réalisée à une température de 0 à 150 °C, généralement de 0 à 70 °C, de préférence de 20 à 40 °C.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH du milieu réactionnel est maintenu dans la zone de 4,8 à 6,5 par
- 20 l'addition d'une base.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel la base est choisie parmi les bases faibles.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, dans lequel la base est l'acétate de sodium.
- 25 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la zéolite est du silicalite au titane, de préférence de type TS-1 présentant une structure cristalline de type ZSM-5.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène, le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le solvant est le méthanol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
EP 99/01955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 May 1996 * the whole document, in particular page 4, lines 29-32 *	1-10
X	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 February 1997 * the whole document, in particular page 2, lines 35-41, and examples 17-19 *	1-10
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM S.P.A.) 17 September 1997 see the whole document	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1999

Date of mailing of the international search report

12/07/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 99/01955

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 5 August 1987 cited in the application * the whole document, in particular page 4, lines 10-23 *	1-10
X	CLERICI M G ET AL: "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 140, no. 1, 1 March 1993, pages 71-83, XP000562771 * the whole document, in particular page 75, table 4, and page 77, 2 nd paragraph of the text *	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 99/01955

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A CA 2162410 A CN 1131152 A JP 8225556 A	08-07-1997 17-05-1996 18-09-1996 03-09-1997
EP 757043 A	05-02-1997	DE 19528219 A BR 9603245 A CA 2182436 A CN 1147510 A JP 9118671 A SG 42428 A US 5675026 A	06-02-1997 28-04-1998 02-02-1997 16-04-1997 06-05-1997 15-08-1997 07-10-1997
EP 795537 A	17-09-1997	IT MI960476 A	12-09-1997
EP 230949 A	05-08-1987	AT 78475 T DE 3780476 A GR 3005253 T JP 2118264 C JP 8016105 B JP 62185081 A US 4824976 A US 4937216 A	15-08-1992 27-08-1992 24-05-1993 06-12-1996 21-02-1996 13-08-1987 25-04-1989 26-06-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Je Internationale No
PCT 99/01955

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 mai 1996 * le document en entier, en particulier page 4, lignes 29-32 * ---	1-10
X	EP 0 757 043 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 5 février 1997 * le document en entier, en particulier page 2, lignes 35-41, et exemples 17-19 * ---	1-10
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM S.P.A.) 17 septembre 1997 voir le document en entier --- -/--	1-10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Allard, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No
P. EP 99/01955

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 5 août 1987 cité dans la demande * le document en entier, en particulier page 4, lignes 10-23 *	1-10
X	CLERICI M G ET AL: "Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite" JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 140, no. 1, 1 mars 1993, pages 71-83, XP000562771 * le document en entier, en particulier page 75, tableau 4, et page 77, 2ème paragraphe du texte *	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. de Internationale No

PCT/99/01955

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 712852	A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
			CA 2162410 A	17-05-1996
			CN 1131152 A	18-09-1996
			JP 8225556 A	03-09-1997
EP 757043	A	05-02-1997	DE 19528219 A	06-02-1997
			BR 9603245 A	28-04-1998
			CA 2182436 A	02-02-1997
			CN 1147510 A	16-04-1997
			JP 9118671 A	06-05-1997
			SG 42428 A	15-08-1997
EP 795537	A	17-09-1997	US 5675026 A	07-10-1997
			IT MI960476 A	12-09-1997
EP 230949	A	05-08-1987	AT 78475 T	15-08-1992
			DE 3780476 A	27-08-1992
			GR 3005253 T	24-05-1993
			JP 2118264 C	06-12-1996
			JP 8016105 B	21-02-1996
			JP 62185081 A	13-08-1987
			US 4824976 A	25-04-1989
			US 4937216 A	26-06-1990